



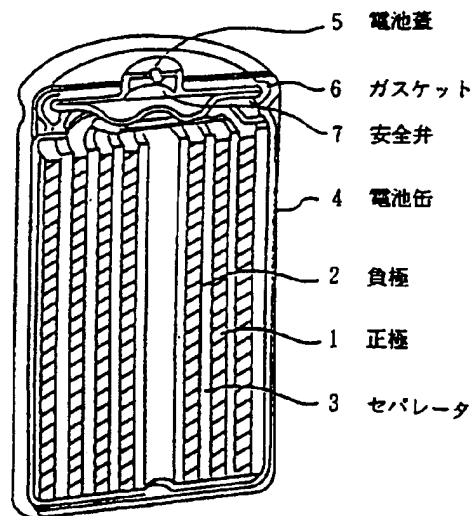
(51) 国際特許分類6 H01M 10/40, 10/38, 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO97/30487 (43) 国際公開日 1997年8月21日(21.08.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00406 (22) 国際出願日 1997年2月14日(14.02.97) (30) 優先権データ 特願平8/28978 1996年2月16日(16.02.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)(JP/JP) 〒250-01 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 安波昭一郎(YASUNAMI, Shoichiro)(JP/JP) 〒250-01 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54)発明の名称 非水二次電池

(57) Abstract

A nonaqueous secondary battery containing an anode sheet having a layer composed mainly of a lithium-containing metal oxide, a cathode sheet having a mixture layer composed mainly of a cathode material and a metallic material composed mainly of lithium and laid on the mixture layer, a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt, and a separator. Lithium is inserted into the cathode sheet as a standby reserve by inserting the anode sheet, cathode sheet, and separator in a battery can in a wound state, and the sheets and separator are aged after the electrolyte is enclosed in the battery can. Therefore, the secondary battery has a high discharge capacity and an excellent charging-discharging cycle characteristic.



- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1 ... anode | 5 ... battery cap |
| 2 ... cathode | 6 ... gasket |
| 3 ... separator | 7 ... safety valve |
| 4 ... battery can | |

(57) 要約

リチウム含有金属酸化物を主体とした層を有する正極シート、負極材料を主体とした合剤層とその合剤層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされた負極シート、リチウム塩を含む非水電解液およびセパレーターを有する非水二次電池において、該正極シート、負極シート、セパレーターを巻回して電池缶に挿入し、電解液注入封口後にエージングすることによってリチウムを負極シート中に予備挿入したことを特徴とする高い放電容量、良好な充放電サイクル特性を有する非水二次電池を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HN	ホンデュラス	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BV	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

非水二次電池

技術分野

本発明は、充放電容量およびサイクル特性を改良した非水二次電池に関するものである。

背景技術

非水二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長したいわゆるデンドライトが発生し、内部ショートの原因あるいはデンドライト自体の持つ高い活性のため、発火などの危険をはらんでいた。

これに対し、リチウムを可逆的に挿入・放出可能な焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当たりの容量が低いという欠点を有する。このため、炭素材料にリチウム箔を圧着もしくは積層して用いることが、特開平5-151995号公報に記載されているが、上記の問題を本質的に解決するものではなかった。

更に、負極材料にSn、V、Si、B、Zrなどの酸化物またはそれらの複合酸化物を用いる方法が提案されている（特開平5-174818号、同6-60867号、同6-275267号、同6-325765号、同6-338324号、EP-615296号）。これらの酸化物または複合酸化物負極は、ある種のリチウムを含む遷移金属化合物の正極と組み合わせることにより、3～3.6V級で充電容量の大きな非水二次電池を与え、又、実用領域でデンドライト発生がほとんどなく極めて安全性が高いとされている。しかしながら、これらの材料を用いた電池は、充放電サイクル性が充分でなく、特に初期サイクルの充放電効率

率が低いという大きな問題があった。すなわち初期の数サイクルにおいて、充電過程で負極に吸蔵されたリチウムの一部が複数の不可逆的な副反応を起こすため放電過程で正極側へリチウムが移動せず、結果として正極のリチウムが無為に消

費され容量損失を招いていたと推定される。これらの容量損失分を補償するために、予め損失分に相当するリチウムを負極材料に挿入することが考えられるが、まだ十分な効果を得るに至っていない。

従って、本発明の目的は、1) 高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性を
5 持ち、2) 高エネルギー密度を有する非水二次電池を得ることにある。

発明の開示

本発明の上記目的は、下記の(1)～(12)の非水二次電池によって達成された。

- 10 (1) リチウム含有金属酸化物を主体とした層を有する正極シート、負極材料を主体とした合剤層とその合剤層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされた負極シート、リチウム塩を含む非水電解液およびセパレーターを有する非水二次電池において、該正極シート、負極シート、セパレーターを巻回して電池
15 缶に挿入し、電解液注入封口後、低温エージングし、次いで充電もしくは充放電した後高温エージングすることを特徴とする非水二次電池。

(2) 該負極シートが、金属又は半金属元素の酸化物またはカルコゲナイドを主体とした層と少なくとも1層の水不溶性の導電性粒子を含む補助層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされた負極シートであることを特徴とする上記(1)に記載の非水二次電池。

- 20 (3) 該低温エージングの温度が、2℃以上30℃以下であることを特徴とする上記(2)に記載の非水二次電池。

(4) 該高温エージング前の充電もしくは充放電により電池の開路電圧を2.5V以上3.8V以下にしたことを特徴とする上記(1)または(2)に記載の非水二次電池。

- 25 (5) 該高温エージング前の充電もしくは充放電操作を封口後から60日以内に行なうことを特徴とする上記(4)に記載の非水二次電池。

(6) 該高温エージングの温度が、40℃以上70℃以下であることを特徴とする上記(5)に記載の非水二次電池。

(7) 該高温エージングの期間が、1時間以上40日以下であることを特徴と

する上記(6)に記載の非水二次電池。

(8) 該充電の方法が定電気量充電法であり、かつ電気量が40mAh以上400mAh以下であることを特徴とする上記(5)に記載の非水二次電池。

(9) 該充放電における充電が定電圧充電法で、放電が定電流充電法でなされ
5 充電終止電圧2.0～3.8V、放電終止電圧1.0～3.5Vでありかつ充放電サイクル回数が1～500回であることを特徴とする上記(5)～(8)のいずれかに記載の非水二次電池。

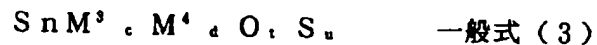
(10) 該負極が錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドであることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の非水二次電池。

10 (11) 該負極の錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドが次の一般式(1)で表わされる化合物であることを特徴とする上記(10)に記載の非水二次電池。



式中、 M^1 はAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上
15 2以下の数を、tは1以上、6以下の数、uは0.5以下の数を表す。

(12) 該錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドが次の一般式(3)で表わされる化合物であることを特徴とする上記(11)に記載の非水二次電池。



式中、 M^3 はAl、B、P、Si、Geの少なくとも1種を、 M^4 は周期律表
20 第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、tは1以上6以下の数、uは0.5以下の数を表す。

図面の簡単な説明

25 第1図は、本発明にかかる一般的な円筒型電池の縦断面図である。図中の各符号は以下の通りである。

1... 正極、2... 負極、3... セパレータ、4... 電池缶
5... 電池蓋、6... ガスケット、7... 安全弁

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは負極材料にリチウムを予備挿入する方法を鋭意検討した結果、電解液注入・カシメ（封口とも言う）後のエージング中の電池開路電圧がリチウムの均一な挿入ひいては電池容量やサイクル特性に大きな影響を与えることを見出した。本発明においては、電解液注入封口後、充電せずに低温エージングし、次いで充電もしくは充放電した後高温エージングする。

本発明において、エージングとは、電池性能を安定させるため、一定の環境（例えば環境温度）下で一定期間保存することをいう。

低温エージングは、開路電圧の検査、電池の洗浄、乾燥等の工程を含むと好ましい。低温エージング中の開路電圧としては、0.5～3.0 Vが好ましいが、1.0～2.5 Vが特に好ましい。低温エージング中の電池開路電圧は、本発明の負極の補助層に重ね合わせたリチウムの量（後述）によって規定される。低温エージングの期間は、封口直後から60日以内、特に好ましくは封口直後から10日以内である。低温エージング温度は、2℃～30℃の範囲であり、5℃～25℃が特に好ましい。後で述べる高温エージングを含めエージング中、電池は縦置きでも横置きでもよいが、連続回転等により、電池を動かしてもよい。

低温エージング中には、電池の検査や洗浄、乾燥等の工程を含めてもよい。検査工程等は、低温エージングの前に行われるのが好ましく、封口－検査－洗浄－乾燥－低温エージングのプロセスであってもよい。

20 本発明においては、低温エージングの後、充電もしくは充放電をする。

充電により開路電圧を合わせる場合、定電気量充電法による充電が好ましく、電気量としては40 mAh～400 mAhが好ましく、特に好ましくは60 mAh～200 mAhである。また、充電時間は0.2～20時間が好ましく、0.5～10時間がさらに好ましく、0.5～5時間が特に好ましい。

25 充放電により開路電圧を合わせる場合、定電圧充電－定電流放電の組合せが好ましい。定電圧充電の充電終止電圧は、好ましくは2.5～3.8 Vであり、特に好ましくは2.7～3.5 Vである。定電流放電の放電終止電圧は2.5～3.8 Vの範囲が好ましく、特に好ましくは2.7～3.5 Vである。また、このときの電流条件としては充放電ともに負極シート片面1 cm² あたり0.05～4

5 mAの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～3.0 mAであり、特に好ましくは0.15～2.4 mAである。充電時間は0.2～20時間が好ましく、0.5～10時間がさらに好ましく、0.5～5時間が特に好ましい。充放電のサイクル回数は1～500回が好ましいが、5～200回がさらに好ましく、10～150回が特に好ましい。また、充放電により開路電圧を合わせる際は充電で終了しても放電で終了してもよい。

上記で述べた充電又は充放電の温度範囲は0～60℃が好ましく、10～50℃がさらに好ましく、20～40℃が特に好ましい。この充電又は充放電の操作はエージング中何回行なってもよいが、1～3回がさらに好ましく、1回のみのことが特に好ましい。

高温エージングは、温度が40℃以上70℃以下が好ましく、特に好ましいのは45℃以上65℃以下である。高温エージングの期間は、1時間～40日が好ましく、3時間～25日が特に好ましい。

リチウムを主体とした金属としてはリチウム金属を用いることが好ましいが、純度90重量%以上のものが好ましく、98重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上のリチウムの重ね合せパターンとしてはシート全面に重ね合わせることが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、棒状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも好ましい。ここで言う重ね合せとは負極合剤および補助層を有するシート上に直接リチウムを主体とした金属箔を圧着することを意味する。

負極シート上に重ね合わせるリチウムの量によってリチウム挿入量を任意に制御することが可能である。リチウム予備挿入量として好ましくは負極材料に対して0.5～4.0当量であり、さらに好ましくは1～3.5当量であり、特に好ましくは1.2～3.2当量である。1.2当量よりも少ないリチウムを負極材料に予備挿入した場合には電池容量が低く、また3.2当量より多くのリチウムを予備挿入した場合にはサイクル性劣化があり、それぞれ好ましくない。

負極シートにおける金属箔重ね合せの被覆率は10～100%が好ましいが、15～100%がより好ましく、20～100%が特に好ましい。20%以下の

場合は、リチウムの予備挿入が不均一となる場合もあり好ましくない。さらに、均一性の観点からリチウムを主体とした金属箔の厚さは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $10 \sim 75 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

5 リチウムを主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点 -30°C 以下 -80°C 以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は -40°C 以下 -80°C 以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

10 次に電極表面に設置する補助層・保護層について説明する。

本発明において、負極シートに設けられる補助層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。これらの補助層は、水不溶性の導電性粒子と結着剤から構成される。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることが出来る。補助層に含まれる導電性粒子の

15 割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

本発明の水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。これらの水不溶導

20 電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の 20°C における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、

25 チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気で熱処理することが好ましい。

- 炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。これらの材料としてはサーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラックなどのカーボンブラック、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等があげられる。これらの炭素粒子を結着剤と混合分散するためには、カーボンブラックと黒鉛を併用するのが好ましい。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。炭素粒子は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子がより好ましい。
- 10 上記の補助層には、塗布膜の強度の改良等の目的で、実質的に導電性を持たない粒子を混合してもよい。これらの粒子としてテフロン[®]の微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子の 0.01 倍以上、 10 倍以下で使うと好ましい。
- 15 これらの補助層は、負極が集電体の両側に合剤を塗設して形成されている場合、その両側に塗設してもよいし、片面だけに塗設する形態であってもよい。
- 補助層の塗設方式は、集電体上に、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料である金属または半金属酸化物またはカルコゲニドを主体とした合剤を塗設した後、補助層を順次塗設する逐次方式でもよいし、合剤層と補助層を同時に塗設
- 20 する同時塗布方式であってもよい。
- また、組み合せられる正極シートも保護層を有していてもよい。この場合、保護層は少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。これらの保護層は実質的に電子伝導性を持たない、即ち絶縁性の層であってもよいし、負極シートと同様に導電性の層であっても良い。更に、絶縁性の層
- 25 と導電性の層とが積層した形態であっても良い。保護層の厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下である。更にこれらの粒子を含む保護層は 300°C 以下で融解したり、新たな皮膜を形成しないものが望ましい。

保護層が水不溶性の導電性粒子と結着剤からなる場合、導電性粒子は負極シー

トの補助層に用いたものが使用できる。好ましく用いられる導電性粒子の種類、大きさなどはいずれも負極シートの場合と同様である。

保護層が絶縁性の場合、これらの層は有機或いは無機の粒子を含むことが好ましい。これらの粒子は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。好ましい有機物の粒子は架橋されたラテックス又はフッ素樹脂の粉状体であり、 300°C 以下で、分解したり、皮膜を形成しないものが好ましい。より好ましいのはテフロン[®]の微粉末である。

無機物粒子としては、金属、非金属元素の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、酸化物を挙げることが出来る。

10 炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム (AlN)、BN、BPが絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特にBeO、Be、BNを焼結助剤として用いたSiCが特に好ましい。

カルコゲナイドの中では、酸化物が好ましく、酸化或いは還元されにくい酸化物が好ましい。これらの酸化物としては、 Al_2O_3 、 As_4O_6 、 B_2O_3 、
15 BaO 、 BeO 、 CaO 、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 、 In_2O_3 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 があげられる。これらの中で、 Al_2O_3 、 BaO 、 BeO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 が特に好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物であっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)
20)等を挙げることが出来る。

これらの絶縁性の無機化合物粒子は、生成条件の制御や粉碎等の方法により、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の粒子にして用いる。
25

保護層は、これらの導電性の粒子および／または実質的に導電性を持たない粒子と結着剤を用いて形成する。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることが出来る。粒子と結着剤の比率は両者の総重量に対して、粒子が40重量%以上、96重量%以下が好ましく、50重量%以上、94重

量%以下がより好ましい。

以下、本発明の非水二次電池を作るための他の材料と、製造方法について詳述する。

本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を
5 集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

本発明の負極材料としては、炭素質化合物、遷移金属又は周期表13から15族の金属、半金属元素の酸化物及び／又はカルコゲナイドを用いることができる。

10 炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB、P、N、S、SiC、B₄Cを0～1.0重量%含んでもよい。

本発明の負極材料としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半
15 金属元素の酸化物及び／又はカルコゲナイドを主体とすることが好ましい。

本発明の負極材料としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素の酸化物及び／又はカルコゲナイドの他に、炭素質化合物を併用しても良い。

遷移金属化合物としては、特にV、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W
20 、Moの単独あるいは複合酸化物及び／又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44972号記載のLi_{1-p}Co_{1-q}V_{1-z}O₄（ここでp=0.1～2.5、q=0～1、z=1.3～4.5）を挙げる事が出来る。

遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族～15族の
25 元素、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる化合物が選ばれる。

例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、SnS、SnSiO₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、S

$n \text{SiO}_2$ などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば $\text{Li}_2 \text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2 \text{SnO}_2$ であってもよい。

- 上記の複合酸化物及び／又はカルコゲナイドは電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 500 倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは 100 倍以下であり、特に好ましくは 5 倍以下
- 10 であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

上記の複合酸化物及び／又はカルコゲナイドは B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi の中の 3 種以上の元素の複合化合物であることが好ましい。

- 特に好ましくは B、Al、Si、Ge、Sn、P の中の 3 種以上の元素から構成される複合化合物である。これらの複合化合物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の 1 族から 3 族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。
- 15

上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合化合物が特に好ましく、次の一般式 (1) で表される。



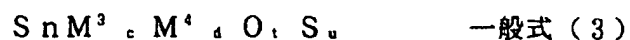
- 20 式中、 M^1 は Al、B、P、Si、Ge、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素から選ばれる 2 種以上の元素を表し、 a は 0.2 以上、2 以下の数を、 t は 1 以上、6 以下の数、 u は 0.5 以下の数を表す。

一般式 (1) の中で、次の一般式 (2) の化合物が更に好ましい。



- 25 式中、 M^2 は Al、B、P、Ge、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素から選ばれる 2 種以上の元素を表し、 b は 0.2 以上、2 以下の数を、 t は 1 以上、6 以下の数、 u は 0.5 以下の数を表す。

一般式 (1) の中で、次の一般式 (3) の化合物が更に好ましい。



式中、 M^3 は Al、B、P、Si、Ge の少なくとも 1 種を、 M^4 は周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素の少なくとも 1 種を表し、 c は 0.2 以上、2 以下の数、 d は 0.01 以上、1 以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 t は 1 以上 6 以下の数、 u は 0.5 以下の数を表す。

- 5 M^3 と M^4 は一般式 (3) の化合物を全体として非晶質化させるための元素であり、 M^3 は非晶化可能な元素であり、Al、B、P、Si、Ge の 2 種以上を組み合わせ用いるのが好ましい。 M^4 は非晶質の修飾が可能な元素であり、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素であり、K、Na、Cs、Mg、Ca、Ba、Y、F が好ましい。 b は 0.2 以上、2 以下の数、 c は 0.01 以上、1 以下の数で、 $0.2 < b + c < 2$ 、 t は 1 以上 6 以下の数を表す。

- 本発明の非晶質複合化合物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式 (1) に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合化合物を得る
15 のが好ましい。

- 焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 5°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては 500°C 以上 1500°C 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては 1 時間以上 100 時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 2°C 以上 10^7°C 以下であることが好まし
20 い。

本発明における昇温速度とは「焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$ 表示) の 50%」から「焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$ 表示) の 80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$ 表示) の 80%」から「焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$ 表示) の 50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

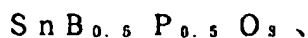
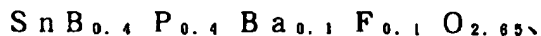
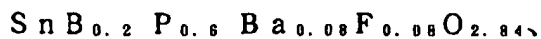
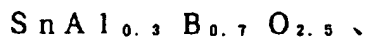
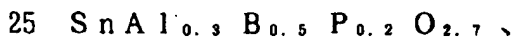
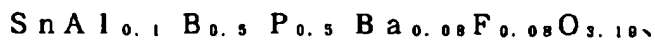
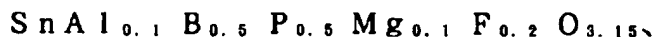
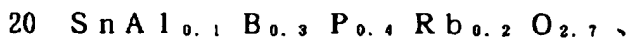
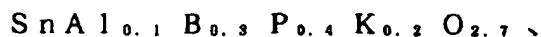
- 25 降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング (技報堂出版 1987) 217 頁記載の gun 法・Hammer-Anvil 法・slap 法・ガスアトマイズ法・ブラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag 法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック (丸善 1991) 172 頁記載の単ローラー法

、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。



- $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.1}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{、}$
5 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}\text{、}$
10 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}\text{、}$
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}\text{、}$
 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}\text{、}$
 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}\text{、}$
15 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}\text{、}$
 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}\text{、}$
 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}\text{、}$
 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}\text{、}$
 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}\text{、}$
20 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}\text{、}$
 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{2.94}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{2.74}\text{、}$
25 $\text{Sn}_{1.1}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{3.63}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.1}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{3.63}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.08}\text{、}$
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.04}\text{、}$

- $\text{Sn}_{1.2} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Mg}_{0.04} \text{Ba}_{0.04} \text{O}_{3.08}$ 、
 $\text{Sn}_{1.2} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{2.98}$ 、
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_3$ 、
 $\text{Sn}_{1.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ 、
5 $\text{Sn}_{1.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4} \text{PK}_{0.2} \text{O}_4$ 、
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Ba}_{0.1} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.15}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.3}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{Ba}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.3}$ 、
10 $\text{Sn}_{1.4} \text{PK}_{0.3} \text{O}_{4.05}$ 、 $\text{Sn}_{1.5} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.1}$ 、
 $\text{Sn}_{1.5} \text{PK}_{0.1} \text{O}_{4.05}$ 、
 $\text{Sn}_{1.5} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.03}$ 、
 $\text{Sn}_{1.5} \text{PCs}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.03}$ 、 $\text{Sn}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ 、
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.4} \text{O}_{3.1}$ 、
15 $\text{SnSi}_{0.4} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{O}_{2.7}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.8}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{O}_{4.30}$ 、
20 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.3} \text{O}_{3.25}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.85}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、
25 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ 、
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ 、
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ 、

- $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.86}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、
 5 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 10 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、
 15 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.01}$ 、
 $\text{SnAl}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.85}\text{S}_{0.05}$ 、
 $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.1}$

上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ
 (ICP) 発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出で
 20 きる。

- 本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイ
 ド系金属 (Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg) や、電子伝
 導性をあげる各種化合物 (例えば、Sn、In、Nbの化合物) のドーパントを
 含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。
- 25 本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられ
 る正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。
 この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ま
 しい。さらに電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO などやまたはこれらの酸化物にドーパン

ト（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。これらの表面処理に使用される金属酸化物の量は、該正極活物質・負極材料当たり、0.1～1.0重量％が好ましく、0.2～5重量％が特に好ましく、0.3～3重量％が最も好ましい。

また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサ이드などにより処理することが挙げられる。

本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第IA、第IIAの元素）、及びまたはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30モル％が好ましい。

本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 Li_xQO_y （ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属）、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$ ）であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対

して0～30モル%が好ましい。

本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、
 5、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{B}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Si}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と MnO_2 の混合物、 $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_3$ と MnO_2 の混合物、 Li_xMnO_4 、 $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_3$ と MnO_2 の混合物（ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim5$ ）をあげられる。

本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。

本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液
 25 反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば $250\sim2000^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $350\sim1500^\circ\text{C}$ が好ましい。焼成に際しては $250\sim900^\circ\text{C}$ で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1～72時間が好ましく、更に好ましくは2～20時間である。ま

た、原料の混合法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃～900℃でアニールしてもよい。

焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。

- 10 本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50 μm が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50 m^2/g が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

- 15 所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

- 20 本発明に用いられる負極材料と正極活物質との組み合わせは、好ましくは一般式(1)で示される化合物と Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、または $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）の組み合わせであり、高い放電電圧、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水二次電池を得ることができる。

- 25 本発明の負極材料へのリチウム挿入の当量は3～10当量になっており、この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいて使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）、負極材料のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも

、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、10～50重量％が好ましく、特に2～30重量％が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量％が好ましい。

結着剤には、通常、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、1～50重量％が好ましく、特に2～30重量％が好ましい。

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量％が好ましい。

本発明の負極材料を非水二次電池系において使用するに当たっては、本発明の化合物を含む水分散合剤ペーストを集電体上に塗布・乾燥し、かつ該水分散合剤ペーストのpHが5以上10未満、さらには6以上9未満であることが好ましい

。また、該水分散ペーストの温度を5℃以上80℃未満に保ち、かつペーストの調製後7日以内に集電体上への塗布を行うことが好ましい。

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のために
5 は、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗をあげ、電流を遮断する機能を持つことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上180℃以下、より好ましくは110℃以上170℃以下である。

隙間の作り方は、材料によって異なるが公知のいずれの方法であっても良い。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05
10 μmから30μmであり、0.1μmから20μmが好ましい。更に、延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であっても良い。布の場合は、隙間は繊維間の空隙であり、織布、不織布の作り方に依存する。これらの隙間のしめる比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

15 本発明のセパレーターは、5μm以上100μm以下、より好ましくは10μm以上80μm以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。

本発明のセパレーターは、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、
20 ル、アセタール化ビニルアルコールがあげられ、プロピレン、フッ化エチレンが特に好ましい。

微多孔性のフィルムは、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマーからなるものが好ましい。さらに、ポリエチレンとポリプロピレン、ポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作
25 ったものも好ましい。

不織布や織布は、糸の径が0.1μmから5μmで、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン1共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維系からなるものが好ましい。

これらのセパレーターは、単一の材料であっても、複合材料であっても良い。

特に、孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた２種以上の微多孔フィルムを積層したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。

- 5 本発明のセパレーターは、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいても良い。更に空隙や表面を界面活性剤で処理して親水化したものでも良い。

電解質は、主として非プロトン性有機溶媒の少なくとも１種あるいは２種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩から構成される。これらの有機溶

- 10 媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸
15 メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどを挙げることが出来る。これらの中では、炭酸エステルが好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート
20 ト、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートがより好ましい。

- これらの非プロトン性有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、
25 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムを挙げることが出来る。これらの中で LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 が特に好ましい。

なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3

SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／あるいは LiPF_6 を含む電解液が好ましい。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液に LiBF_4 および／あるいは LiPF_6 を含む電解液が特に好ましい。

これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、電解液 1 リットル当たり 0.2～3 モルが好ましい。電解液を注液する際の温度は $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ である。注液時は電解液および電池缶ともに冷却することが好ましい。

- 10 また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_3NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

有機固体電解質では、ポリエチレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。

- 20 さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

- また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル

基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル（特開昭62-287580）、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などが挙げられる。

- 5 また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

- 正負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。

- 特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが
- 15 用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

- 電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、偏平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角の
- 25 とき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。

例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクスト

ルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000 μ mが特に好ましい。

ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1～50m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ペッジャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xMnO_4 （ここで $x=0.02\sim1.2$ ）から選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。

- 正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている。ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として、リチウム金属、リチウム合金 ($\text{Li}-\text{Al}$)、炭素質化合物、酸化物 (LiCoVO_4 、 SnO_2 、 SnO 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 SnSiO_3 、 $\text{SnSi}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.2}$)、硫化物 (TiS_2 、 SnS_2 、 SnS 、 GeS_2 、 GeS) などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られており、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 LiPF_6 を含み、さらに、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、シリンダー、偏平、角型のいずれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

実施例

以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例-1

- 25 負極材料として $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ （平均粒径 $7.5\ \mu\text{m}$ ）を86重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4重量部およびカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練し、負極合剤スラリーを得た。該スラリーを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面にエクストル

ージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥して負極合剤シートを得た。

次に α -アルミナ79重量部、グラファイト18重量部、カルボキシメチルセルロース3重量部に水を媒体として加えて混練し、補助層スラリーを得た。該スラリーを上記負極合剤シート上に塗設・乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ98 μ m、幅55mm、長さ520mmの帯状負極シート前駆体を作成した。

この負極シート前駆体にニッケルリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の空气中で230℃で30分脱水乾燥した。

このシート両面に対して20mm×55mmに裁断した厚さ40 μ mのリチウム箔（純度99.5%）をそれぞれ12枚ずつ圧着した。圧着はリチウム箔をいったん300mm径のポリエチレン製ローラーに転写した後、シートの両面に同時に5kg/cm²の圧力を印加しながら行った。このときリチウム箔による負極シートの被覆率は40%であった。

正極活物質としてLiCoO₂を87重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてNipol 1820B（日本ゼオン製）3重量部とカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練して正極合剤スラリーを得た。

該スラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ260 μ m、幅53mm、長さ445mmの帯状の正極シート（1）を作成した。この正極シートの端部にアルミニウム製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で230℃で30分脱水乾燥した。

熱処理済みの正極シート（1）、微多孔性ポリエチレン/ポリプロピレンフィルム製セパレータ（3）、負極シート（2）及びセパレータ（3）の順で積層し、これを渦巻状に巻回した。

この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（4）に収納した。さらに、電解質として1mol/リットルLiPF₆（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2対8重量比混合液）を電池缶内に0℃に電池缶を冷却しながら注入した。正極端子を有する電池蓋（5）をガスケ

ット(6)を介してかしめて高さ65mm、外径18mmの第1図に示すような円筒型電池を作成した。なお、正極端子(5)正極シート(1)と、電池缶(4)は負極シートと予めリード端子により接続した。なお、(7)は安全弁である。

かしめを行った後、3℃で2時間、25℃で15時間エージングした後25℃
5 で0.4mA/cm²で3.1Vまで定電圧充電した後、さらに50℃で2週間エージングした。エージング3日後のこの電池の開路電圧は2.58Vであった。

エージング終了後、1mA/cm²で4.1Vまで充電し、その後1mA/cm²で2.8Vまで放電した。放電容量はこのあと1mA/cm²で4.1Vまで充電した後、0.5mA/cm²で2.8Vまで放電して求めた。さらに2.5mA/cm²で4.1V-2.8Vのサイクル試験を行ない、300サイクル目の容量維持率を測定した。結果を表1に示した(電池No. 1)。同様にして、電池No. 2~12、a、b、c、dとして表1に示した条件で試験を行い、結果を表1に示した。

なお、表1中に示したプレ充電とは上記の充電操作を示す。

(以下余白)

表 1

電池No	ブレ充電までの 25°C 1-ジグ時間	ブレ充電条件 ブレ充電までの 加熱 1-ジグ条件	電圧設定 (V)	電流値 (mA/cm ²)	充電 時間 (h)	ブレ充電 3 日後 の電池開路電圧 (V)	放電容量 (mAh)	30044g ¹ 容量維持率 (%)
1	15	—	3.1	0.4	2	2.58	1600	81
2	75	—	3.1	0.4	2	2.53	1585	82
3	15	50°C/48h	3.1	0.4	2	2.61	1610	84
4	15	—	3.4	0.4	2	3.01	1560	79
5	15	—	2.2	0.4	2	1.70	1490	75
6	15	—	3.7	0.4	4	3.41	1425	75
7	15	—	3.1	0.1	2	2.55	1625	83
8	15	—	3.1	1.2	2	2.60	1590	78
9	15	—	3.1	2.7	2	2.85	1610	75
10	240	—	3.1	0.4	2	2.41	1570	80
11	480	—	3.1	0.4	2	2.28	1555	79
12	1	—	3.1	0.4	2	2.55	1595	75
a	—	—	—	—	—	0.85	1375	70
b	0.5	—	1.7	0.4	2	1.35	1400	71
c	15	—	1.1	0.2	2	0.91	1390	70
d	15	—	4.1	2.7	1	3.85	1480	65

実施例 2

実施例 1 と同様にしてかしめまでを行い、その後 0℃で 2 時間、25℃で 15 時間エージングした後、25℃にて 0.75 mA/cm² で 3.1～2.7 V のサイクルを 50 回行った（定電圧充電、定電圧定電流放電の組合せで行った）。エー

5 ジング 3 日後の電池の回路電圧は 2.85 V であった（電池 No. 1）。

その後実施例 1 と全く同様にして評価を行った。結果を表 2 に示した。

同様にして、電池 No. 2～12、a、b、c、d として表 1 に示した条件で試験を行い、結果を表 2 に示した。

なお、表 2 中に示したプレ充放電とは上記の充放電サイクル操作を示す。

（以下余白）

表 2

電池No	ブレ充電までの 25℃ I-ジグ時間	ブレ充電条件 ブレ充電までの 加熱 I-ジグ条件	充電 電圧 (V)	充電 電圧 (V)	電流値 (mA/cm ²)	サイクル 回転 (回)	ブレ充電 3 日後 の電池開路電圧 (V)	放電容量 (mAh)	300サイクル 容量維持率 (%)
1	15	—	3.1	2.7	0.75	50	2.85	1610	83
2	75	—	3.1	2.7	0.75	50	2.88	1595	83
3	15	50℃/72h	3.3	2.5	0.75	50	2.95	1600	81
4	15	—	2.5	1.8	0.75	50	2.30	1580	80
5	15	—	1.8	1.2	0.75	100	1.51	1550	75
6	15	—	3.5	3.0	0.75	50	3.28	1520	80
7	15	—	3.1	2.7	0.25	50	2.77	1600	80
8	15	—	3.1	2.7	2.7	50	2.70	1570	81
9	15	—	3.1	2.7	0.75	150	2.88	1610	82
10	15	—	3.1	2.8	0.5	10	2.80	1575	79
11	240	—	3.2	2.5	0.75	100	2.91	1600	78
12	2	50℃/2h	3.1	2.7	0.75	50	2.78	1570	80
a	15	—	1.6	1.0	0.75	50	1.35	1490	72
b	15	—	1.2	0.5	0.75	50	0.82	1380	78
c	15	—	4.1	2.5	5.0	50	3.90	1495	68
d	15	—	4.1	3.8	0.75	750	3.92	1310	67

実施例 3

負極材料として $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.02}$ (平均粒径 $6.8\ \mu\text{m}$) を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池作成、プレ充電を行った。その後、実施例 1 と全く同様に評価を行った。結果を表 3 に示した (電池 No. 15)。

同様にして、電池 No. 2～6、a、b として表 3 に示した条件で試験を行い、結果を表 3 に示した。

(以下余白)

表 3

電池No	プリ充電までの 25°C I-ジグ時間	電圧設定 (V)	電流値 (mA/cm ²)	時間 (h)	プリ充電3日後 の電池開路電圧 (V)	放電容量 (mAh)	300サイクル 容量維持率 (%)
1	15	3.1	0.3	2	2.52	1620	83
2	15	2.5	0.3	2	2.12	1600	79
3	3	3.4	1.1	1	3.19	1585	79
4	240	3.1	0.2	5	2.68	1605	82
5	15	2.0	0.4	2	1.67	1590	79
6	10	3.8	0.5	3	3.52	1570	78
a	—	—	—	—	0.72	1350	72
b	15	1.5	0.4	2	1.10	1430	73

実施例 4

実施例 1 と同様にしてカシメまでを行い、その後 3℃で 2 時間、25℃で 15 時間エージングした後、25℃で表 4 に示すような条件で定電気量充電した後、さらに 55℃で 2 週間保存した。保存終了後、実施例 1 と同様にして性能評価した。結果を表 4 に示した。

(以下余白)

表 4

電池 No.	プレ充電条件			3 日後の 開路電圧 V	放電容量 mAh	300 サイクル 容量維持率 %
	電流値 mA	時間 h	電気量 mAh			
1	400	0.25	100	2.70	1615	76
2	400	0.5	200	3.05	1610	82
3	400	1	400	3.25	1610	81
4	400	2	600	3.55	1600	83
5	200	0.5	100	2.75	1585	82
6	200	1	200	3.02	1625	77
7	200	2	400	3.30	1610	77
8	200	4	600	3.61	1585	80
9	400	5	2000	3.95	1800	72
10	400	0.1	40	2.40	1550	73
11	100	10	1000	3.75	1585	74
12	100	2	200	3.0	1610	82

実施例の結果から明らかなように、エージング中に少なくとも1回の充電又は充放電を行うことにより電池の開路電圧を2.5～3.8Vにしたものは、2.5V以下又は3.8V以上の開路電圧の電池に比べて放電容量が大きく、サイクル性に優れている。

5

産業上の利用可能性

上記の通り、本発明によれば、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性を持ち、高エネルギー密度を有する非水二次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウム含有金属酸化物を主体とした層を有する正極シート、負極材料を主体とした合剤層とその合剤層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされた負極シート、リチウム塩を含む非水電解液およびセパレーターを有する非水二次電池において、該正極シート、負極シート、セパレーターを巻回して電池缶に挿入し、電解液注入封口後、低温エージングし、次いで充電もしくは充放電した後高温エージングすることを特徴とする非水二次電池。
2. 該負極シートが、金属又は半金属元素の酸化物またはカルコゲナイドを主体とした層と少なくとも1層の水不溶性の導電性粒子を含む補助層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされた負極シートであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水二次電池。
3. 該低温エージングの温度が、2℃以上30℃以下であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の非水二次電池。
4. 該高温エージング前の充電もしくは充放電により電池の開路電圧を2.5V以上3.8V以下にしたことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水二次電池。
5. 該高温エージング前の充電もしくは充放電操作を封口後から60日以内に行なうことを特徴とする請求の範囲第4項記載の非水二次電池。
6. 該高温エージングの温度が、40℃以上70℃以下であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の非水二次電池。
7. 該高温エージングの期間が、1時間以上40日以下であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の非水二次電池。
8. 該充電の方法が定電気量充電法であり、かつ電気量が40mAh以上400mAh以下であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の非水二次電池。
9. 該充放電における充電が定電圧充電法で、放電が定電流充電法でなされ、充電終止電圧2.0～3.8V、放電終止電圧1.0～3.5Vでありかつ充放電サイクル回数が1～500回であることを特徴とする請求の範囲第5～8項のいずれかに記載の非水二次電池。

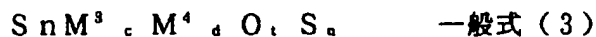
10. 該負極が錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドであることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の非水二次電池。

11. 該負極の錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドが次の一般式(1)で表わされる化合物であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の非水二次電池。



式中、 M^1 はAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、 a は0.2以上、2以下の数を、 t は1以上、6以下の数、 u は0.5以下の数を表す。

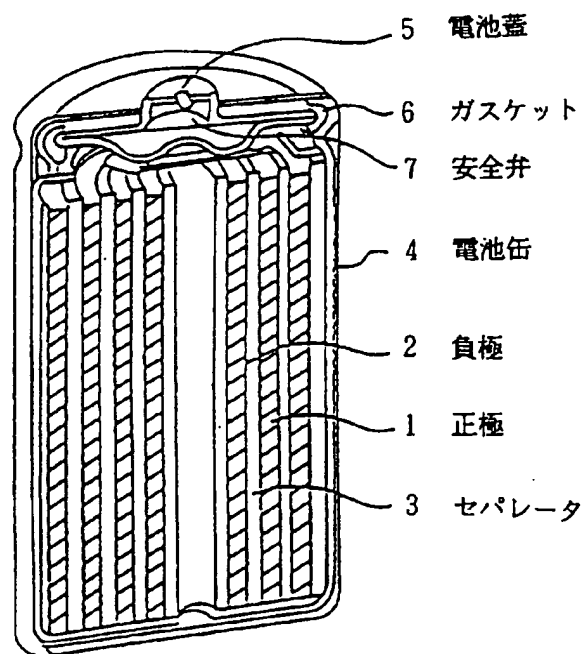
12. 該錫を含む複合酸化物またはカルコゲナイドが次の一般式(3)で表わされる化合物であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の非水二次電池。



式中、 M^3 はAl、B、P、Si、Geの少なくとも1種を、 M^4 は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、

c は0.2以上、2以下の数、 d は0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 t は1以上6以下の数、 u は0.5以下の数を表す。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M10/40, H01M10/38, H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01M10/40, H01M10/38, H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-290811, A (Sony Corp.), October 18, 1994 (18. 10. 94) (Family: none)	1 - 12
A	JP, 4-355066, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), December 9, 1992 (09. 12. 92) (Family: none)	1 - 12
A	JP, 7-235295, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95) (Family: none)	10 - 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 8, 1997 (08. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 20, 1997 (20. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H01M 10/40, H01M 10/38, H01M 4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H01M 10/40, H01M 10/38, H01M 4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-290811, A (ソニー株式会社), 18. 10月. 1994 (18. 10. 94) (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 4-355066, A (三洋電機株式会社), 9. 12月. 1992 (09. 12. 92) (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 7-235295, A (富士写真フイルム株式会社), 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) (ファミリーなし)	10-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 05. 97

国際調査報告の発送日

20.05.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4 K

7738

電話番号 03-3581-1101 内線 3435